

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-15859

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 4			
	5 0 6			
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 7 5
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁)				

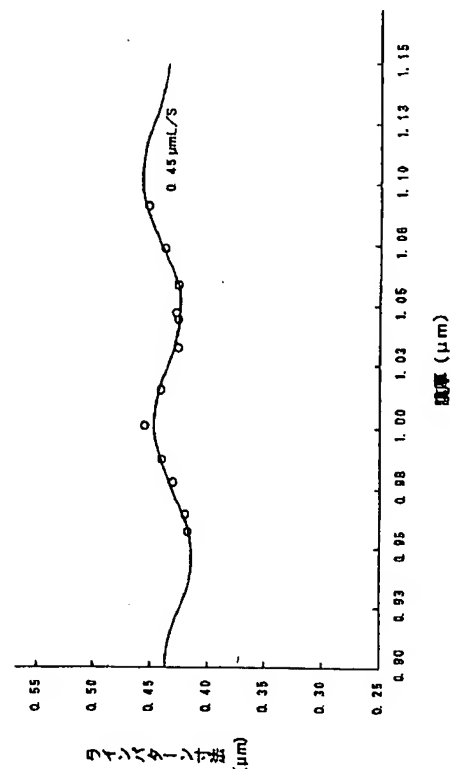
(21) 出願番号	特願平7-127272	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成7年(1995)4月27日	(72) 発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-110163	(72) 発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)4月27日	(72) 発明者	中山 寿昌 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 長谷川 洋子 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト用塗布液およびこれを用いたレジスト材料

(57) 【要約】

【目的】 ホトレジスト膜内で照射光が基板からの反射光と干渉することに起因するパターン寸法精度の低下を防止し得るとともに、塗布装置等の機器類の腐食が防止でき、塗布むらのない干渉防止膜をホトレジスト膜上に形成するためのレジスト用塗布液、およびこれを用いたレジスト材料を提供する。

【構成】 水溶性膜形成成分と特定のフッ素系界面活性剤とを含有させてレジスト用塗布液とする、あるいは該水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤と特定の化学式で表される陰イオン性界面活性剤とを含有させてレジスト用塗布液とする、または該水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤と特定の化学式で表される陰イオン性界面活性剤にさらにN-アルキル-2-ピロリドンを添加してレジスト用塗布液とする。さらには、これらレジスト塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成して二層構造のレジスト材料とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液において、前記フッ素系界面活性剤が、一般式（I）

【化1】



（式中、Rfは、炭素原子数2～20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である）で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式（I）

【化2】

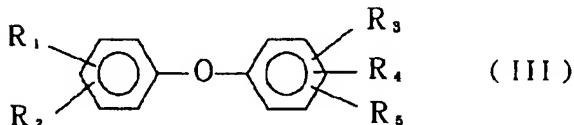


（式中、R'fは、炭素原子数2～20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である）で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするレジスト用塗布液。

【請求項2】 フッ素系界面活性剤が、パーフルオロオクチルスルホン酸とアルカノールアミンとの塩であることを特徴とする請求項1記載のレジスト用塗布液。

【請求項3】 水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液に、さらに一般式（III）

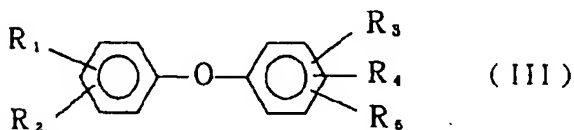
【化3】



（式中、R₁、R₂は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R₃、R₄およびR₅は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である）で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を添加したことを特徴とするレジスト用塗布液。

【請求項4】 水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液に、さらに一般式（III）

【化4】

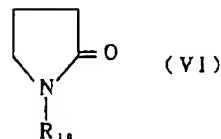


（式中、R₁、R₂は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であ

2

り；R₃、R₄およびR₅は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である）で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式（V）

【化5】



（式中、R₁₀は炭素数6～20のアルキル基を表す）で表されるN-アルキル-2-ピロリドンを添加したことを特徴とするレジスト用塗布液。

【請求項5】 フッ素系界面活性剤が、一般式（I）

【化6】



（式中、Rfは、炭素原子数2～20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である）で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式（I）

【化7】



（式中、R'fは、炭素原子数2～20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である）で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項3または4に記載のレジスト用塗布液。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト用塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成することを特徴とするレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なレジスト用塗布液およびこれを用いたレジスト材料に係り、さらに詳しくは、ホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト膜内での光の多重干渉を低減させてレジストパターンの精度低下を防止し得る干渉防止膜の形成に用いられるレジスト用塗布液、およびこの塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成してなるレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造においては、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト膜を設け、これを紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線等の活性光線にて選択的に照射して露光し、現像処理を行って基板上にレジストパターンを形成するホトリソグラフ

イー技術が用いられている。ホトレジストとしては、活性光線未照射部が現像時に溶解除去されるネガ型のものと、逆に活性光線照射部が現像時に溶解除去されるポジ型のものが、使用目的に合わせて適宜選択され使用されている。

【0003】半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造装置も微細加工に適したものが研究、開発されており、例えば活性光線の露光装置も、g線、i線、エキシマレーザー等の単波長を用いた露光装置が近年多く利用されている。

【0004】ところで、上記ホトリソグラフィによるレジストパターン形成においては、ホトレジスト膜内で光の多重干渉が起こり、ホトレジスト膜厚の変動に伴ってレジストパターン寸法幅が変動することが知られている。この光の多重干渉は、基板上に形成されたホトレジスト膜に入射した単波長の照射光が基板からの反射光と干渉し、ホトレジスト膜の厚さ方向で吸収される光エネルギー量が異なることに起因して発生するもので、ホトレジスト膜厚のバラツキが現像後に得られるレジストパターン寸法幅に影響を与え、結果としてレジストパターン寸法精度を低下させることになる。レジストパターン寸法精度の低下は、特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する場合、ホトレジスト膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となる。そのため上記の干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいてもパターン寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

【0005】従来、このような干渉作用を低減させる手段として、基板面上に反射防止膜を形成する方法（米国特許第4,910,122号）や、基板上に設けられたホトレジスト膜上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜を形成する方法などが提案されている（特公平4-55323号公報、特開平3-222409号公報、等）。しかしながら、前者の反射防止膜を基板面上に形成させる方法は、ある程度干渉作用は低減できるものの、露光光と同一波長の光を使ってマスク合わせを行うと、反射防止膜によってマスク合わせ検出信号も弱くなり、マスク合わせが難しいという欠点がある。またレジストパターンを反射防止膜へ精度よくパターン転写する必要があり、転写後は素子に影響を与えずに反射防止膜をエッチング等により除去しなければならないため、作業工程数が増加するのを免れず、必ずしもすべての基板加工に適用できるものではない。一方、ホトレジスト膜上に反射防止膜を形成するという後者の方法では、複雑な工程を要せず実用的ではあるが、干渉防止の効果が十分でないという問題がある。特に微細なパターンを形成する場合には、ごくわずかな干渉作用でもパターン寸法精度に大きく影響することから、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分対応することができず、さらに優れた干渉

防止膜の開発が強く要望されているというのが現状である。

【0006】ところで、干渉防止膜をホトレジスト膜上に形成させるには、通常スピンコーター等の塗布装置を用いてレジスト用塗布液をホトレジスト膜上に塗布することによって行う。そのため、これら塗布装置等の機器類の腐食防止という観点から、最終的にpHを中性に調整できるレジスト用塗布液が要望されていた。これに関しては、例えば特開平5-188598号公報等において水性-処理可能なフィルム形成性のフッ素-含有組成物からなる反射防止コーティングが提案されているが、このフッ素-含有組成物として同公報中に開示されているフルオロカーボン化合物は、パーフルオロアルキル酸やパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩等である。しかしながら、これら上記の化合物を用いて得られたレジスト用塗布液は酸性側に傾いている（pH2~4程度）ため、塗布装置等の機器類が酸による腐食を受けやすいという問題がある。これらレジスト用塗布液を中性の状態にしようとしても、形成されたフルオロカーボン化合物である塩がゲル化または完全に不溶物化して析出してしまうため、中性状態のレジスト用塗布液を形成することができない。かかる現況下において、反射防止膜の効果を保持しつつ、併せて塗布装置等の機器類の腐食も防止し得るレジスト用塗布液の開発が要望されている。

【0007】また、ホトレジスト膜上に形成される干渉防止膜においては、レジストパターン寸法精度の低下を防止するために、上述したホトレジスト膜内における光の多重干渉の低減化に加えて、干渉防止膜の塗膜均一性を図り、塗布むらをなくすることが必要である。従来のレジスト用塗布液は、例えば水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を用いたものの場合、通常、実質的にこの2成分のみからなるものが使用されていた。しかしこれら2成分系のレジスト用塗布液をホトレジスト上に塗布し、干渉防止膜を形成した場合、塗膜の均一性に劣り、塗布むらが生じやすいという不具合がある。このような塗布むらが生じると、形成されるレジストパターンは塗布むらが生じた部位で虫食い状態となり、そのためマスクパターンどおりのレジストパターンが得られないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分対応できる反射防止膜の効果を保持しつつ、併せて塗布装置等の機器類の腐食も防止し得るレジスト用塗布液を提供すること、あるいはまた干渉防止膜の均一性を図り、塗布むらのない干渉防止膜が形成でき、マスクパターンどおりのレジストパターンが得られるレジスト用塗布液を提供すること、およびこれらレジスト用塗布液

を用いたレジスト材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、水溶性膜形成成分と特定のフッ素系界面活性剤とからなるレジスト用塗布液により、あるいはまた、水溶性膜形成成分と任意のフッ素系界面活性剤と特定の化学式で表される陰イオン性界面活性剤とからなるレジスト用塗布液により、さらにはここにN-アルキル-2-ピロリドンを追加してなるレジスト用塗布液により、上記目的を達成し得るということ、さらにこれらレジスト用塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成してなる二重構造のレジスト材料によってその目的を達成し得るということを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明によれば、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液において、前記フッ素系界面活性剤が一般式 (I)

【0011】

【化8】



(式中、Rfは、炭素原子数2~20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式 (I)

【0012】

【化9】

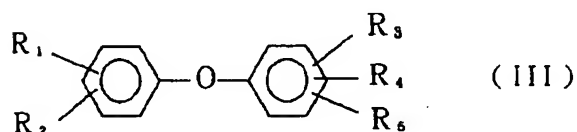


(式中、R'fは、炭素原子数2~20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするレジスト用塗布液(以下、便宜のため「第1のレジスト用塗布液」と記す)が提供される。

【0013】また本発明によれば、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液に、さらに一般式 (III)

【0014】

【化10】



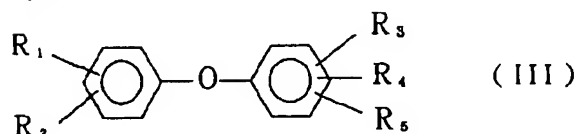
(式中、R₁、R₂は少なくとも1つが炭素数5~18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5~18のアルキル基またはアルコキシ基であり; R₃、R₄ およびR₅ は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基

で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である)で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を追加したことを特徴とするレジスト用塗布液(以下、便宜のため「第2のレジスト用塗布液」と記す)が提供される。

【0015】また本発明によれば、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有してなるレジスト用塗布液に、さらに上記一般式 (III)

【0016】

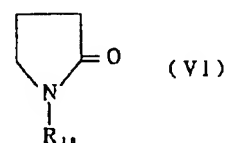
【化11】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄ およびR₅ は、上記で定義したとおり)で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式 (VI)

【0017】

【化12】



(式中、R₁₀は炭素数6~20のアルキル基を表す)で表されるN-アルキル-2-ピロリドンを追加したことを特徴とするレジスト用塗布液(以下、便宜のため「第3のレジスト用塗布液」と記す)が提供される。

【0018】さらに本発明によれば、上記第1、第2および第3のいずれかのレジスト用塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成することを特徴とするレジスト材料が提供される。

【0019】以下に本発明のレジスト用塗布液およびこれを用いたレジスト材料について詳述する。

【0020】まず、本発明の第1、第2および第3のいずれかのレジスト用塗布液に用いられる水溶性膜形成成分については、水溶性を有し、かつ照射光に対して透過性を有するものであればいずれを用いてもよく、特に限定されないが、例えば、①スピン塗布法など慣用的な塗布手段により均一な塗膜を形成することができる、②ホトレジスト膜上に塗膜しても、ホトレジスト膜との間に変質層を形成しない、③活性光線を十分に透過することができ、吸収係数の小さい透明性の高い被膜を形成できる、等の特性を有するものを用いるのがよい。

【0021】このような水溶性膜形成成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘ

キサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体；等を挙げることができる。これらの中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好適であり、ポリビニルピロリドンが最も好適に用いられる。これら水溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】本発明の第1のレジスト用塗布液においては、上記水溶性膜形成成分の他に、フッ素系界面活性剤として、上記一般式(I)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および上記一般式(II)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種を必須構成成分として含有する。

【0023】ここで、一般式(I)で表される化合物としては、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸等が挙げられ、また一般式(II)で表される化合物としては、パーフルオロプロピルスルホン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロデシルスルホン酸等が挙げられる。具体的には、例えばパーフルオロヘプタン酸はEF-201等として、パーフルオロオクチルスルホン酸はEF-101等として(いずれもトーケムプロダクツ(株)製)市販されており、これらを好適に用いることができる。これら化合物の中でも、干渉防止効果、水に対する溶解性、pHの調整のしやすさ等の点から、パーフルオロオクチルスルホン酸が特に好ましい。

【0024】アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられ、中でもモノエタノールアミン等が好適に用いられる。

【0025】このように、上記水溶性膜形成成分に一般式(I)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式(II)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種を含有させることにより、最終的に得られるレジスト用塗布液のpHを中性に調整することができるため、塗布液が

酸性側に偏ることがなく、塗布装置等の機器類の腐食を有効に防止することができる。

【0026】本発明の上記第1のレジスト用塗布液は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性膜形成成分の含有量は0.5~10.0重量%であるのが好ましく、また、一般式(I)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式(II)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種の含有量は、1.0~15.0重量%であるのが好ましい。

【0027】また、本発明の上記第1のレジスト用塗布液は、上述のように通常、水溶液の形で使用されるが、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有させるとフッ素系界面活性剤の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じてアルコール系有機溶剤を添加してもよい。このアルコール系有機溶剤の添加量は、塗布液全量に対し20重量%までの範囲で選ぶのがよい。さらに本発明の上記第1のレジスト用塗布液には、本発明の目的が損われない範囲で、塗布膜特性を向上させるための各種添加剤を所望に応じ添加することができる。

【0028】本発明の第2のレジスト用塗布液においては、上記水溶性膜形成成分の他に、任意のフッ素系界面活性剤、および上記一般式(III)で表される陰イオン性界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種を必須構成成分として含有する。

【0029】このレジスト用塗布液で用いられるフッ素系界面活性剤としては、特に限定されずに慣用的に用いられているものを広く用いることができるが、アニオンタイプでかつ非金属イオン系のものが特に好適に用いられる。このアニオンタイプで非金属イオン系のフッ素系界面活性剤としては、一般式(IV)

【0030】

【化13】



【式中、Rfは炭素原子数2~20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基であり；Mは水素原子またはNR₆、R₇、R₈、R₉（ここで、R₆、R₇、R₈、R₉はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基を有する炭素原子数1~4の低級アルキル基、または炭素原子数1~4の低級アルキル基を示す）で表されるフッ素原子含有化合物、または一般式(V)

【0031】

【化14】



【式中、R'fは炭素原子数2~20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基であり；Mは水素原子またはNR₆、R₇、R₈、R₉（ここで、R₆、R₇、R₈、R₉

、R₅はそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基を有する炭素原子数1~4の低級アルキル基、または炭素数1~4の低級アルキル基を示す)で表されるフッ素原子含有化合物を少なくとも1種含むものを挙げることができる。これらフッ素原子含有化合物としては、例えばパーフルオロプロピルスルホン酸、パーフルオロヘブタン酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロデシルスルホン酸、パーフルオロヘブタン酸-アンモニウム塩、パーフルオロオクタン酸-アンモニウム塩、パーフルオロオクチルスルホン酸-アンモニウム塩、パーフルオロプロピルスルホン酸-テトラメチルアンモニウム塩、パーフルオロヘブタン酸-テトラメチルアンモニウム塩、パーフルオロオクチルスルホン酸-テトラメチルアンモニウム塩、パーフルオロデシルスルホン酸-テトラメチルアンモニウム塩、パーフルオロプロピルスルホン酸-モノエタノールアミン塩、パーフルオロオクタン酸-モノエタノールアミン塩、パーフルオロオクチルスルホン酸-モノエタノールアミン塩、パーフルオロデシルスルホン酸-モノエタノールアミン塩等が挙げられる。具体的には、例えばパーフルオロオクチルスルホン酸-アンモニウム塩はEF-104、Fc-93等として、パーフルオロヘブタン酸-アンモニウム塩はEF-204、Fc-143等として、パーフルオロデシルスルホン酸-アンモニウム塩はFc-120等として、それぞれ市販されている。なおEF-104、EF-204はトーケムプロダクツ(株)製、Fc-93、Fc-143、Fc-120は住友3M(株)製である。このように市販されているものを用いてもよいし、また容易に調合して得ることもできる。

【0032】これらフッ素原子含有化合物の中でも特に、上記一般式(I)で表される化合物(ここで、R_fは上記で定義したとおり)とアルカノールアミンとの塩、および上記一般式(II)で表される化合物(ここで、R'_fは上記で定義したとおり)とアルカノールアミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種が、塗布装置等の機器の腐食を防止することができるため好ましい。一般式(I)または(II)で表される化合物としては、上記第1のレジスト用塗布液の説明において例示してあるもの等が挙げられるが、中でも干渉防止効果、水に対する溶解性、pHの調整のしやすさからパーフルオロオクチルスルホン酸が特に好ましい。なお、アルカノールアミンも上記において例示されているものが挙げられ、特に限定されずに用いることができるが、モノエ*

*タノールアミンが特に好適である。

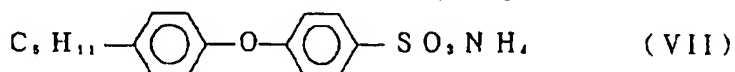
【0033】陰イオン性界面活性剤は、上記一般式(III)(式中、R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅は上記で定義したとおり)で表されるジフェニルエーテル誘導体の中から選ばれる。この一般式(III)におけるR₃、R₄およびR₅は、その中の少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基であるが、該スルホン酸置換アンモニウム基はモノ置換、ジ置換、トリ置換およびテトラ置換アンモニウム基のいずれであってもよく、置換基としては、例えば-CH₃、-C₂H₅、-CH₂OH、-C₂H₄OH等が挙げられる。また、多置換アンモニウム基の場合は、置換基は同じものでもよくまた異なるものであってもよい。

【0034】ここで上記一般式(III)において、R₁が炭素原子数5~18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R₂が水素原子または炭素原子数5~18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R₃が一般式-SO₃NZ₄(式中、Zはそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~2のアルキル基または炭素原子数1~2のヒドロキシルアルキル基である)で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基であり；R₄およびR₅がそれぞれ水素原子または一般式-SO₃NZ₄(ここで、Zは上記で定義したとおり)で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基である場合が好適である。

【0035】上記一般式(III)で表される陰イオン界面活性剤の具体例としては、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸テトラメチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリメチルエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリエチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ジエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸テトラメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお上記化合物におけるアルキル基は炭素数が5~18のものであり、また炭素数5~18のアルコキシ基と置き換えられてもよい。これら一般式(III)の化合物の具体例としては、下記の一般式(VII)~一般式(XIX)で示されるものなどが例示的に挙げられる。

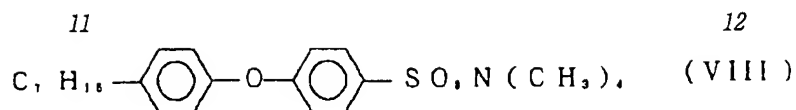
【0036】

【化15】



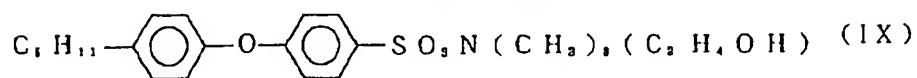
【0037】

【化16】



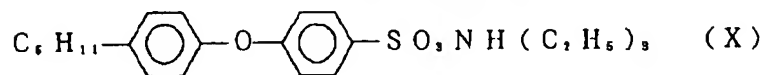
[0038]

* * 【化17】



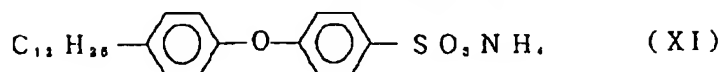
[0039]

※ ※ 【化18】



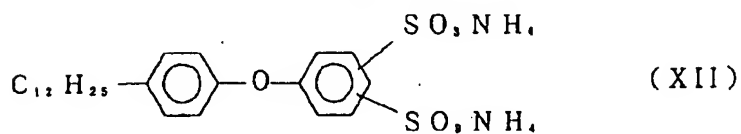
[0040]

★ ★ 【化19】



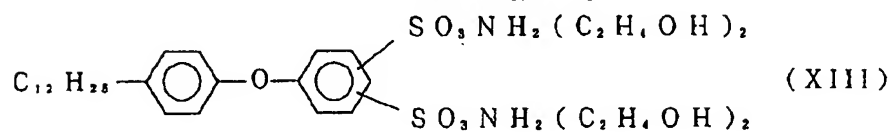
[0041]

☆ ☆ 【化20】



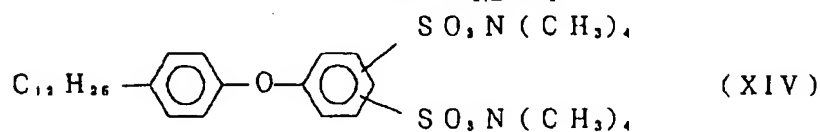
[0042]

◆ ◆ 【化21】



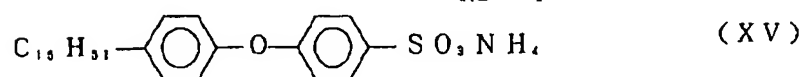
[0043]

* * 【化22】



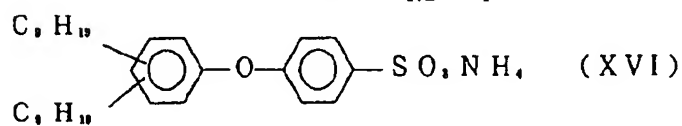
[0044]

※ ※ 【化23】



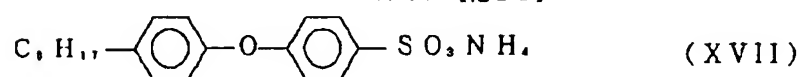
[0045]

★ ★ 【化24】



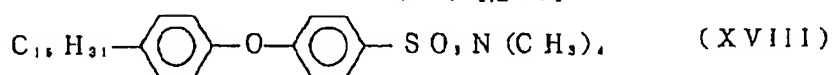
[0046]

☆40☆ 【化25】



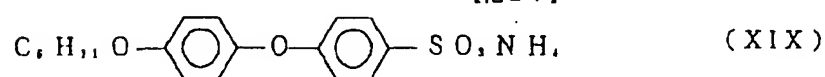
[0047]

◆ ◆ 【化26】



[0048]

【化27】



13

これらの一般式 (I I I) で表される陰イオン性界面活性剤の中で、 R_1 が $C_5 \sim C_{18}$ のアルキル基であり、 R_2 が水素原子であり、 R_3 と R_4 がそれぞれ $-SO_3^-$ 、 NH_4^+ であり、 R_5 が水素原子であるアンモニウムアルキルジフェニルエーテルジスルフォネートが好ましく、中でも上記一般式 (X I I) で表されるものが特に好ましい。これら陰イオン界面活性剤は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

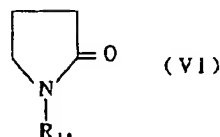
【0049】このように上記水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を含み、ここにさらに上記一般式 (I I I) で表される陰イオン界面活性剤を添加してレジスト用塗布液とすることにより、より効果的に干渉防止膜の塗膜均一性を図って塗布むらをなくすことができ、マスクパターンどおりのレジストパターンを得ることができる。

【0050】本発明の上記第2のレジスト用塗布液は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性膜形成成分の含有量は0.5~10.0重量%であるのが好ましく、フッ素系界面活性剤の含有量は1.0~15.0重量%の範囲にあるのが好ましい。また、上記一般式 (I I I) で表される陰イオン界面活性剤の添加量は、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を溶解したレジスト用塗布液に対して500~10000ppm、好ましくは1000~5000ppmの範囲である。

【0051】本発明の第3のレジスト用塗布液は、上記第2の塗布液に、さらに一般式 (V I)

【0052】

【化28】



(式中、 R_{10} は炭素数6~20のアルキル基を表す)
表されるN-アルキル-2-ピロリドンに配合してなるもので、これにより一段と塗布性に優れ、基板端部まで均一な塗膜が少ない塗布量で得られるため好ましい。

【0053】上記一般式 (V I) で表される化合物の具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中でN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」としてアイ

14

エスピー・ジャパン(株)より市販されており、容易に入手することができ好ましい。

【0054】これら化合物の添加量は水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を溶解した塗布液に対して100~10000ppm、好ましくは150~5000ppmの範囲である。

【0055】また、本発明の第2、第3のレジスト用塗布液は上述したように水溶液の形で通常使用されるが、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有するとフッ素系界面活性剤の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。この場合、アルコール系有機溶剤の添加量は塗布液全量に対し20重量%までの範囲で選ぶのがよい。さらに本発明のレジスト用塗布液には、塗布膜特性を向上させるための各種添加剤を、本発明の目的が損われない範囲で所望に応じ添加してもよい。

【0056】本発明のレジスト材料は、上記第1、第2および第3のいずれかのレジスト用塗布液からなる干渉防止膜をホトレジスト膜表面に形成した二層構造からなるものである。該レジスト材料に使用されるホトレジストについては特に限定されるものではなく、通常使用されているものの中から任意に選ぶことができ、ポジ型、ネガ型のいずれのものも任意に使用することができるが、特に、感光性物質と被膜形成物質とからなり、かつアルカリ水溶液により現像できるものが好適に用いられる。

【0057】特に有利なレジストは、最近の超微細加工に十分適応し得る諸要求特性を備えたポジ型およびネガ型ホトレジストである。ポジ型ホトレジストとしてはキノンジアド系感光性物質と被膜形成物質とを含む組成物からなるものが挙げられる。

【0058】前記キノンジアド系感光性物質としてはキノンジアド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアド、オルトナフトキノンジアド、オルトアントラキノンジアド等のキノンジアド類のスルホン酸と、フェノール性水酸基またはアミノ基を有する化合物とを、部分もしくは完全エステル化、または部分もしくは完全アミド化したものが挙げられる。ここで前記フェノール性水酸基またはアミノ基を有する化合物としては、例えば2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノンや、没食子酸アリアル、フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残しエステル化またはエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミン等が挙げられる。そして、特に好ましいキノ

ンジアジド基含有化合物は、上記したポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドまたはナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとの完全エステル化物や部分エステル化物が好ましい。

【0059】また、前記被膜形成物質としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等とアルデヒド類とから得られるノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリビニルヒドロキシベンザル等のアルカリ可溶性樹脂が有効である。特に好ましいポジ型ホトレジストとしては、被膜形成物質としてクレゾールやキシレノールの単独または混合物とアルデヒド類から合成されるノボラック系樹脂を用いたものであり、低分子量域をカットした重量平均分子量が2000~20000、好ましくは5000~15000の範囲のものが好適である。このポジ型ホトレジストにおいては、前記感光性物質を被膜形成物質100重量部に対して10~40重量部、好ましくは15~30重量部の範囲で配合したものが好適に用いられる。

【0060】その他のポジ型レジストとしては、露光により発生した酸の触媒作用によりアルカリ溶解性が増大する化学増幅型レジストが挙げられる。

【0061】また、ネガ型ホトレジストについては特に限定されず、従来ネガ型ホトレジストとして公知のものは使用することができるが、微細パターン形成用のネガ型レジストとして用いられる架橋剤、酸発生剤およびベースポリマーの3成分を含有してなる化学増幅型のネガ型レジストが特に好ましい。

【0062】次に、本発明のレジスト材料の作成および使用方法の一例を示す。まず、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト膜を形成した後、本発明のレジスト用塗布液をスピナー法によりホトレジスト膜上に塗布し、次いで加熱処理し、ホトレジスト膜上に干渉防止膜を形成させ、本発明の二層構造のレジスト材料を作成する。なお加熱処理は必ずしも必要でなく、塗布のみで均一性に優れた良好な塗膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0063】次いで、紫外線、遠紫外線（エキシマレーザを含む）等の活性光線を、露光装置を用いて干渉防止膜を介してホトレジスト膜に選択的に照射した後、現像処理し、シリコンウェーハ上にレジストパターンを形成する。

【0064】なお、干渉防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最適膜厚を有し、この最適膜厚は $\lambda/4n$ （ここで、 λ は使用する活性光線の波長、 n は干渉防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率1.41の干渉防止膜であれば、紫外線（g線）に対しては77nmの奇数倍、紫外線（i線）に対

しては65nmの奇数倍、また遠紫外線（エキシマレーザ）に対しては44nmの奇数倍がそれぞれ活性光線に対する最適膜厚であり、それぞれの最適膜厚の ± 5 nmの範囲であるのが好ましい。

【0065】また、この干渉防止膜を化学増幅型のネガ型またはポジ型レジスト上に形成した場合、干渉防止効果に加えて、レジスパターン形状の改善効果も有するため好ましい。通常、化学増幅型レジストは半導体製造ラインの大気中に存在するN-メチル-2-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、レジスト膜表面で酸不足となるため、ネガ型レジストの場合、レジストパターンのトップが丸みを帯びる傾向があり、またポジ型レジストの場合、レジストパターンが底状につながってしまうことがある。レジストパターンの形状改善効果とは、このような現象をなくし矩形のパターン形状が得られるものである。このように本発明の干渉防止膜は、化学増幅型のレジストの保護膜材料としても好適に使用することができるものである。

【0066】この干渉防止膜は、ホトレジスト膜の現像処理と同時に除去してもよいが、完全に除去させるためには、現像処理前に干渉防止膜を剥離処理することが好ましい。この剥離処理は、例えばスピナーによりシリコンウェーハを回転させながら、干渉防止膜を溶解除去する溶剤を塗布して干渉防止膜のみを完全に除去すること等によって行うことができる。干渉防止膜を除去する溶剤としては界面活性剤を配合した水溶液を使用することができる。

【0067】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0068】実施例1

クレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含有してなるポジ型ホトレジストであるTHMR-IP3000（東京応化工業（株）製）を、8枚の6インチシリコンウェーハ上にスピナー法により回転数をそれぞれ変えて塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥し、膜厚が1.19~1.31 μ mのホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0069】一方、パーフルオロオクチルスルホン酸（ $C_8F_{17}SO_3H$ ）であるEF-101（トーケムプロダクツ（株）製）の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとしてレジスト用塗布液を調製した。なお、このレジスト用塗布液のpHは7.0であった。

【0070】次いで、上記8枚のシリコンウェーハ上に

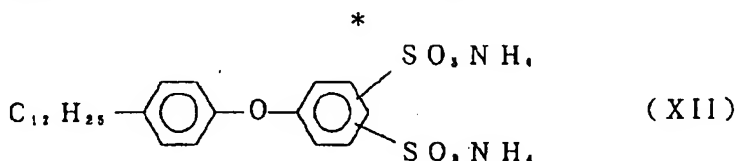
形成されたホトレジスト膜の上に、レジスト用塗布液を塗布し、90℃、90秒間乾燥し、膜厚約65nmの干渉防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置NSR-1755i7A（ニコン（株）製）を使用してi線を照射した後、ホットプレート上で110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液にて、23℃で65秒間パドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0071】そして、それぞれ8枚のシリコンウェーハ上に同一露光量で形成された0.45μmのラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について、縦軸に0.45μmのラインパターンの寸法変動、横軸にホトレジスト膜厚をプロットして図1に示すようなグラフを得た。同グラフ中、寸法変動の最大値は0.035μmであった。

【0072】比較例1

パーフルオロオクチルスルホン酸（C₈F₁₇SO₃H）であるEF-101（トーケムプロダクツ（株）製）の20重量%水溶液500gにアンモニアの20重量%水溶液17gを混合したところ、形成された塩が沈殿してしまいレジスト用塗布液が調製できなかった。なお、この溶液のpHは6.8であった。

【0073】比較例2



で表される陰イオン性界面活性剤であるバイオニンA-43N（竹本油脂（株）製）を1000ppm加えレジスト用塗布液を調製した。なお、このレジスト用塗布液のpHは6.8であった。

【0077】次いで、上記8枚のシリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、レジスト用塗布液を塗布し、90℃、90秒間乾燥し、膜厚約65nmの干渉防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置NSR-1755i7A（ニコン（株）製）を使用してi線を照射した後、ホットプレート上で110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%TMAH水溶液にて、23℃で65秒間パドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0078】そして、それぞれ8枚のシリコンウェーハ上に同一露光量で形成された0.45μmのラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について、縦軸に0.45μmのラインパターンの寸法変動、横軸にホトレジスト膜厚をプロットして図2に示すようなグラフを得た。同グラフ中、寸法変動の最大値は0.035μmであった。

*パーフルオロオクチルスルホン酸（C₈F₁₇SO₃H）であるEF-101（トーケムプロダクツ（株）製）の20重量%水溶液500gにTMAHの20重量%水溶液90gを混合したところ、形成された塩がゲル化してしまいレジスト用塗布液が調製できなかった。なお、この溶液のpHは6.5であった。

【0074】実施例2

クレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含有してなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3000（東京応化工業（株）製）を、8枚の6インチシリコンウェーハ上にスピナー法により回転数をそれぞれ変えて塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間乾燥し、膜厚が1.19~1.31μmのホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0075】一方、パーフルオロオクチルスルホン酸（C₈F₁₇SO₃H）であるEF-101（トーケムプロダクツ（株）製）の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとした。この水溶液に下記一般式（XII）

【0076】

【化29】

【0079】また顕微鏡により、ホトレジスト膜上に形成された干渉防止膜の表面を観察したところ、塗布むらは観察されなかった。さらにSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、上記処理により得られたレジストパターンを観察したところ、マスクパターンに忠実な良好なレジストパターンが形成されていた。

【0080】比較例3

実施例2において、陰イオン性界面活性剤であるバイオニンA-43N（竹本油脂（株）製）を省いた以外は、まったく同様にしてレジスト用塗布液を調製した。また、その他の操作は実施例2と同様にして、0.45μmのラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係を調べたところ、実施例2と同様な図2の関係が得られ、寸法変動の最大値も約0.035μmであった。

【0081】しかしながら、顕微鏡によりホトレジスト膜上に形成された干渉防止膜の表面を観察したところ、塗布むらが観察された。さらにSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、上記処理により得られたレジストパターンを観察したところ、虫食い状態となったパターンが形成されていた。

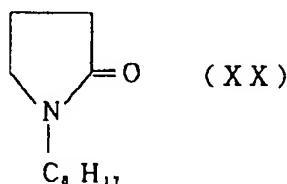
50 【0082】実施例3

クレゾール・ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含有してなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300（東京応化工業（株）製）を12枚の6インチシリコンウェーハ上にスピナー法により回転数をそれぞれ変えて塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間乾燥し、膜厚が0.96～1.09μmのホトレジスト膜が形成されたシリコンウェーハを得た。

【0083】一方、パーフルオロオクチルスルホン酸（ $C_8H_{17}SO_3H$ ）であるEF-101（トーケムプロダクツ社製）の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液30gを20重量%ポリビニルピロリドン水溶液10gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとした。この水溶液に上記一般式（XI）で表される陰イオン性界面活性剤であるバイオニンA-43N（竹本油脂（株）製）を800ppmと、下記化学式（XX）

【0084】

【化30】



で表されるN-オクチル-2-ピロリドンである「SURFADONE LP100」（アイエスピー・ジャパン社製）を500ppm加えレジスト用塗布液を調製した。なお、このレジスト用塗布液のpHは6.7であった。

【0085】次いで、上記12枚のシリコンウェーハ上に形成されたホトレジスト膜の上に、レジスト用塗布液を塗布し、膜厚65nmの干渉防止膜を形成した。その後、マスクパターンを介して、縮小投影露光装置NSR-1755110D（ニコン（株）製）を使用して、i線を照射した後、ホットプレート上で110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%TMAH水溶液にて、23℃で65秒間パドル現像した後、純水にて30秒間洗浄してホトレジストパターンを形成した。

【0086】そして、それぞれ12枚のシリコンウェーハ上に同一露光量で形成された0.45μmラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について、縦軸に0.45μmのラインパターンの寸法変動、横軸にホトレジストの膜厚をプロットして図3に示すようなグラフ

を得た。同グラフ中、寸法変動の最大値は0.027μmであった。

【0087】また、顕微鏡により、ホトレジスト膜上に形成された干渉防止膜の表面を観察したところ、塗布むらは観察されなかった。さらにSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、上記処理により得られたホトレジストパターンを観察したところ、マスクパターンに忠実な良好なパターンが形成されていた。

【0088】なお、図4は、実施例3において、本発明のレジスト用塗布液を用いなかった、すなわち干渉防止膜を形成しなかった以外は、実施例3と全く同様にして得られた0.45μmラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係を示すグラフである。縦軸は0.45μmのラインパターン寸法変動、横軸はホトレジスト膜厚である。同グラフ中、寸法変動の最大値は0.071μmであった。

【0089】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、塗布装置等の機器類の腐食も防止し得るレジスト用塗布液を提供することができる。また、干渉防止膜の塗膜均一性を図り、塗布むらのない干渉防止膜が形成でき、マスクパターンどおりのレジストパターンが得られるレジスト用塗布液を提供することができる。さらに、これらレジスト用塗布液を用いた二層構造のホトレジスト材料を提供することができる。本発明のレジスト材料における干渉防止膜は、ホトリソグラフィ技術における干渉作用を低減する作用に優れるため、結果としてパターン寸法精度の優れたレジストパターンを形成することができる。特に、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化に十分対応でき、従来の反射防止膜では十分な効果が得られなかった微細パターンの形成においても寸法精度の低下を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

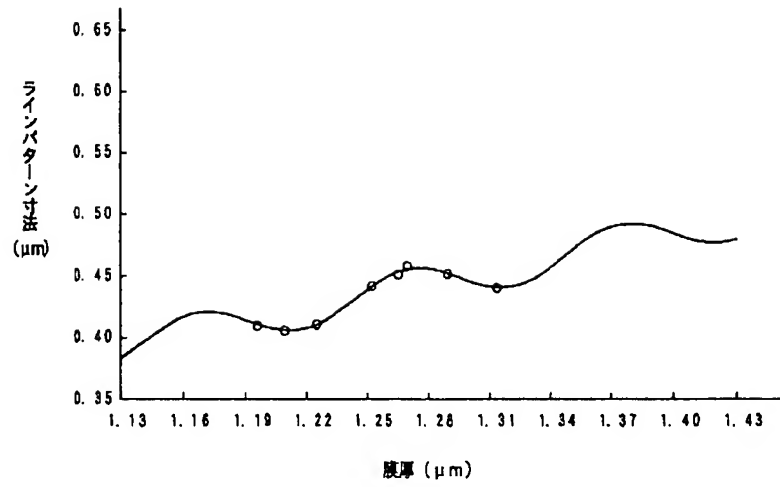
【図1】実施例1におけるホトレジストの膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフである。

【図2】実施例2におけるホトレジストの膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフである。

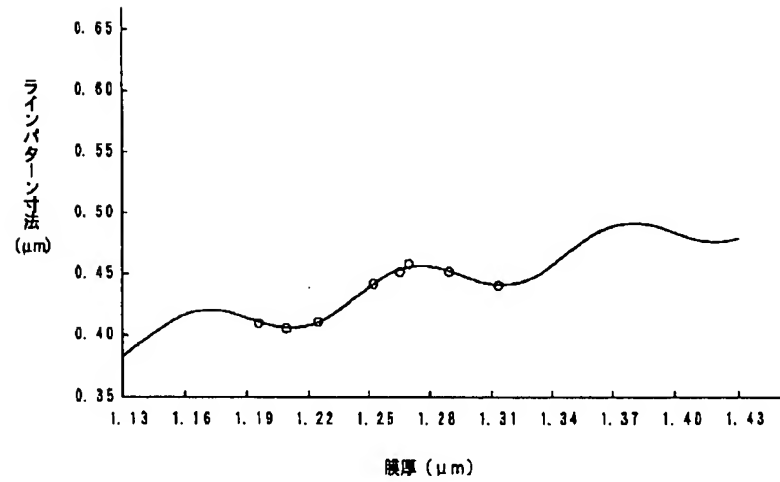
【図3】実施例3におけるホトレジストの膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフである。

【図4】実施例3において、本発明のレジスト用塗布液を用いなかった、すなわち干渉防止膜を形成しなかった場合のホトレジストの膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフである。

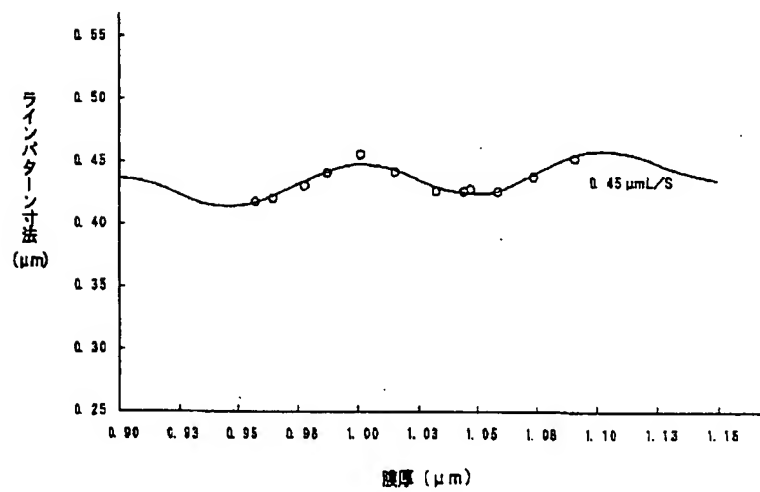
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図4】

